

Thermochimie
Calculatrice autorisée, sans document
S6CHTHERM 2^{ème} semestre 2^{ère} session
2011
Durée 2h00

Dans tout l'exercice, vous vous efforcerez de donner les résultats numériques avec un nombre cohérent de chiffres significatifs

I La solubilité

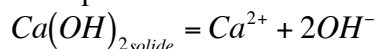
L'expression générale du potentiel chimique d'un soluté i en solution aqueuse peut se mettre sous la forme:

$$\mu_i = g + (b \cdot c) \ln\left(\frac{d \cdot e}{f}\right) \quad (\text{On considère négligeable l'influence de la pression})$$

La concentration C_i sera choisie comme grandeur de composition.

- 1) Identifiez, dimensionnez chaque terme g, b, c, d, e, f
- 2) Dans quel cas μ_i est-il égal à g , peut-on atteindre g expérimentalement ?

À 25°C la solubilité (dans l'eau pure) de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ est $s = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
On rappelle que K_s est la constante de l'équilibre :



- 3) Définissez la variance. Quelle est la variance de l'équilibre précédent quand l'hydroxyde de calcium est introduit pur au départ ?
- 4) Exprimez K_s , en utilisant la loi d'action de masse,.
- 5) Avec la solubilité, évaluer K_s , en déduire le produit de solubilité pK_s expérimental.
- 6) Le pK_s tiré des grandeurs thermodynamiques vaut 5,30. Comment expliquez vous la différence avec le calcul expérimental?
- 7) En déduire le coefficient d'activité moyen des ions (c'est-à-dire en attribuant le même coefficient d'activité aux deux ions Ca^{2+} et OH^-)

À 25° C, on dispose d'un litre de solution saturée d'hydroxyde de Calcium, l'équilibre est donc atteint.

- 8) Comment se déplace l'équilibre si on diminue faiblement la pression ? (Expliquez sans démontrer)
- 9) Comment se déplace l'équilibre si on ajoute 10 mL d'eau ? (Expliquez sans démontrer)
- 10) Comment se déplace l'équilibre si on ajoute 10 mL de solution de soude à 0,1 mol.L⁻¹? (Expliquez sans démontrer)

II L'acide nitrique

Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire eau acide nitrique sous une pression de 735 mm de mercure est représenté ci-dessous. La fraction massique en acide nitrique est portée en abscisse, la température en ordonnée.

- 1) À quelles phases correspondent les domaines du diagramme notés 1, 2, 3 et 4.
- 2) Comment sont appelées les différentes courbes ?
- 3) Quel nom donne-t-on au mélange dont la composition correspond à l'abscisse de l'extremum.
- 4) Quelles propriétés possède ce mélange ?

Un mélange eau acide nitrique constitué de 4 mol contient 0,3 mol d'acide nitrique.

5) Calculer la fraction **massique** en acide nitrique du mélange.

6) Comment se présente ce mélange à 100°C (préciser la nature de la phase ou des phases).

7) À quelle température va-il bouillir ?

On chauffe ce mélange jusqu'à la température de 110°C.

8) À cette température, donnez la masse m de la phase liquide et sa fraction massique en acide nitrique?

9) Quelle est alors la masse d'acide nitrique liquide ?

10) On distille ce mélange, qu'obtient-on en tête de colonne à distiller ?

III L'équilibre de boudouard



Les gaz seront supposés parfaits, l'enthalpie libre standard de la réaction est (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$$\Delta_r G = 172430 - 176.T$$

1) Quels sont les paramètres intensifs qui caractérisent l'état d'équilibre

2) En calculant la variance, déterminer le nombre de paramètres intensifs que peut choisir l'expérimentateur pour caractériser parfaitement l'équilibre?

3) Exprimer l'Affinité chimique du système.

On considère l'équilibre de Boudouard atteint. Comment se déplace l'équilibre quand:

4) À pression constante, on introduit une petite quantité de carbone. (Expliquez sans démontrer)

5) À pression constante, on augmente la température. (Expliquez sans démontrer)

6) À température constante, on baisse légèrement la pression. (Démontrer)

7) L'équilibre est établi à 1000 K sous 1 bar. Simultanément on augmente la pression de 0,05 bar et on augmente la température de 1 K. Dans quel sens se déplace l'équilibre de Boudouard? (Démontrer)

On se propose d'étudier la proportion de CO présente dans l'atmosphère d'un haut-fourneau dans lequel l'équilibre de boudouard est réalisé.

Dans un haut-fourneau, la pression totale P_T est constante, elle vaut une atmosphère (à peu près 1 bar),.

8) Calculez la constante d'équilibre K à 650 °C

9) En introduisant la proportion $y = \frac{P_{\text{CO}}}{P_T}$, donnez la relation entre y , K , P_T , (et P°)

10) Que vaut y à 650 °C, dans un haut fourneau ?

On donne

La relation de Gibbs Helmholtz:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Élément	Masse Molaire $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
H	1
O	16
N	14

Nom :

Prénom :

ANNEXE

